

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292623

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08G 75/02
 C08K 3/36
 C08K 5/541
 C08L 21/00
 C08L 63/00
 C08L 81/02
 H01L 23/29
 H01L 23/31

(21)Application number : 2002-097816

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002

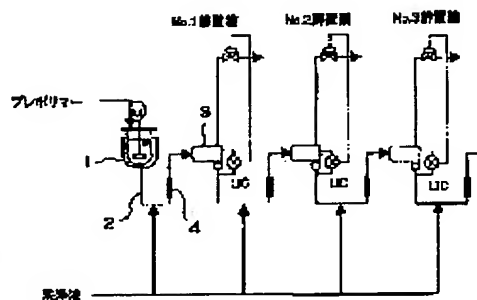
(72)Inventor : KINOUCHI SATOSHI
CHIGA MINORU

(54) POLYARYLENE SULFIDE RESIN AND SEALING MATERIAL FOR ELECTRONIC PART COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyarylene sulfide resin where performance of an electronic device is not reduced due to elution of an ionizable impurity, reduction of adhesiveness, contamination of internal parts or scorching by a gas, and a sealing material for electronic parts comprising it.

SOLUTION: The polyarylene sulfide resin is provided, where an oligomer amount extracted with chloroform is 30 mg/g or less and the total amount of metal ions contained is 100 ppm or less. The polyarylene sulfide resin, and a polyarylene sulfide resin composition containing the polyarylene sulfide resin and silica can be employed as the sealing material for electronic parts.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292623

(P2003-292623A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 G 75/02		C 0 8 G 75/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 0 3 0
	5/541	C 0 8 L 21/00	4 M 1 0 9
C 0 8 L 21/00		63/00	A
63/00		81/02	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-97816 (P2002-97816)

(22) 出願日 平成14年 3 月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 木ノ内 智

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 千賀 実

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

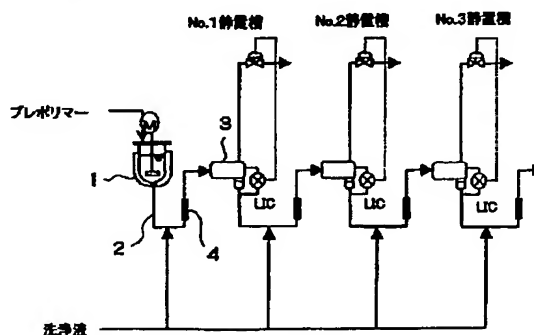
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド樹脂及びこれからなる電子部品用封止材

(57) 【要約】

【課題】 イオン性不純物の溶出、密着性の低下、内部部品の汚染又はガス焼け等による電子デバイスの性能の低下を起こさないポリアリーレンスルフィド樹脂及びこれからなる電子部品用封止材を提供する。

【解決手段】 クロロホルムに抽出されるオリゴマー量が30mg/g以下で、含有金属イオンの総量が100ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂。ポリアリーレンスルフィド樹脂並びにポリアリーレンスルフィド樹脂及びシリカを含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、電子部品用封止材として使用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クロロホルムに抽出されるオリゴマー量が 30mg/g 以下のポリアリーレンスルフィド樹脂。

【請求項 2】 含有金属イオンの総量が 100ppm 以下である請求項 1 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂。

【請求項 3】 熱水抽出金属イオンの総量が 100ppm 以下である請求項 1 又は 2 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂。

【請求項 4】 硫化リチウムを原料として製造される請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂及びシリカを含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 6】 さらに、エラストマーを含む請求項 5 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 7】 さらに、シランカップリング剤及び／又はエポキシ樹脂を含む請求項 5 又は 6 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂又は請求項 5～7 のいずれか一項に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物からなる電子部品用封止材。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の電子部品用封止材を含む電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂及びこれからなる電子部品用封止材に関する。より詳細には、電子部品や自動車電装部品等の構造材料に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂及びこれからなる電子部品用封止材に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物において、ベースレジンとして繁用されているポリフェニレンスルフィド樹脂中の Na 量や Cl 量を規定することで、樹脂組成物の電子部品への適用を試みた例が知られている。例えば、特開昭 62-150752 号公報では、全 Na 含有量が 800ppm 以下、水溶性 Cl 含有量が 50ppm 以下のポリフェニレンスルフィド樹脂からなる封止材が開示されている。

【0003】 しかし、上記の封止材を用いた電子部品では、実際には、連続通電試験を行うと、電極や導線等の金属部材の腐食が起り、断線や漏れ電流の増大等の不良が発生することがあった。これは、金属部材の表面に付着した水分に、Na や Cl 以外のイオン性物質が溶け出して、電気伝導性を生じることが原因である。従って、ポリフェニレンスルフィド樹脂の Na 含有量と Cl 含有量を規定するだけでは、このような不良を防止する

には不足であり、これらだけでなく、ポリフェニレンスルフィド樹脂中のイオン性不純物、特に金属イオンの総量を規定する必要がある。

【0004】 また、ポリフェニレンスルフィド樹脂の製造過程で生成するオリゴマーも、その含有量が増加すると、これからなる封止材と、電子デバイスや金属部材との密着性の低下や、これらの汚染を招く可能性がある。さらに、オリゴマー量が増加すると、加熱時に揮発性のガスが発生し易くなるため、射出成形時にガス焼けを招く場合がある。従って、このような不具合を防止するには、ポリフェニレンスルフィド樹脂中のオリゴマー量を規定する必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の様な不具合を鑑みなされたもので、イオン性不純物の溶出、密着性の低下、内部部品の汚染又はガス焼け等による電子デバイスの性能の低下を起こさないポリアリーレンスルフィド樹脂及びこれからなる電子部品用封止材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアリーレンスルフィド樹脂中の含有金属イオン総量及びオリゴマー量を一定量以下に低減することにより、上記の課題が解決できることを見出し本発明を完成させた。

【0007】 本発明の第一の態様によれば、クロロホルムに抽出されるオリゴマー量が 30mg/g 以下のポリアリーレンスルフィド樹脂が提供される。本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、好ましくは、含有金属イオンの総量が 100ppm 以下であり、また、好ましくは、熱水抽出金属イオンの総量が 100ppm 以下である。また、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、好ましくは、硫化リチウムを原料として製造される。

【0008】 本発明の第二の態様によれば、上記のポリアリーレンスルフィド樹脂及びシリカを含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が提供される。本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、さらに、エラストマーを含むことができ、さらに、シランカップリング剤及び／又はエポキシ樹脂を含むことができる。

【0009】 本発明の第三の態様によれば、上記のポリアリーレンスルフィド樹脂又はポリアリーレンスルフィド樹脂組成物からなる電子部品用封止材が提供される。

【0010】 本発明の第四の態様によれば、上記の電子部品用封止材を含む電子部品が提供される。

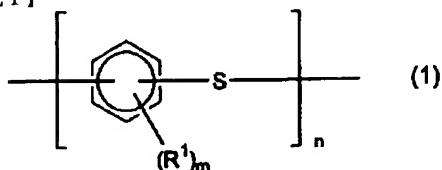
【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂について説明する。本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、構造式 $[-Ar-S-]$ (ただし、Ar はアリーレン基、S はイオウである) を基本とする重合体で、その代表的例は、下記一般式 (1) で示

される繰り返し単位を、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上含有する重合体である。当該繰り返し単位が70モル%未満だと、結晶性ポリマーとしての特徴である本来の結晶成分が少なく、機械的強度が不十分となる場合がある。

【0012】

【化1】



【0013】(式中、 R^1 は炭素数6以下のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、カルボキシ基もしくはその金属塩、ニトロ基、及びフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子から選ばれる置換基であり、 m は0~4の整数である。 n は平均重合度を示し、20~100の範囲である。)

【0014】本発明では、ポリアリーレンスルフィド樹脂として、単独重合体以外に共重合体も用いることができる。共重合構成単位としては、例えば、メタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、 p, p' -ジフェニレンケトンスルフィド単位、 p, p' -ジフェニレンスルホンスルフィド単位、 p, p' -ビフェニレンスルフィド単位、 p, p' -ジフェニレンメチレンスルフィド単位、 p, p' -ジフェニレンメニレンスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位等が挙げられる。

【0015】尚、ポリアリーレンスルフィド樹脂は、一般にその製法により、リニアタイプ、セミリニアタイプ、架橋タイプ等の分子構造を有するものが知られているが、本発明では、ポリアリーレンスルフィド樹脂の分子構造は、特に制限されない。

【0016】本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、クロロホルムに抽出されるオリゴマー量が30mg/g以下である。オリゴマー量が30mgを超えると、電子部品等に使用したときに、デバイスや金属部材等との密着性が低下したり、これらが汚染される場合や、樹脂組成物の射出成形時にガス焼けを起こす場合がある。オリゴマー量は、好ましくは25mg/g以下であり、より好ましくは12mg/g以下である。ここで、オリゴマーとは、クロロホルムでソックスレー抽出したときに溶出する低分子量のポリアリーレンスルフィド樹脂を意味する。

【0017】また、ポリアリーレンスルフィド樹脂は、好ましくは、含有金属イオンの総量及び/又は熱水抽出金属イオンの総量が100ppm以下である。これらの金属イオンの総量が100ppmを超えると、電子部品の電極や配線等に溶出する金属イオン量が多くなり、こ

れらが腐食して断線等を起こすため、長時間の通電が困難になる場合がある。ポリアリーレンスルフィド樹脂中に含まれる金属イオン種は、原料の種類、後処理に用いる材料の種類及び製造条件等により異なるが、例えば、Na、Li、K、Fe等が挙げられる。含有金属イオンの総量及び/又は熱水抽出金属イオンの総量は、より好ましくは50ppm以下であり、特に好ましくは30ppm以下である。特に、上記金属イオンのうち、Na及びLiは30ppm以下が好ましく、Kは50ppm以下が好ましく、Feは10ppm以下が好ましい。

【0018】このようなポリアリーレンスルフィド樹脂は、硫化リチウムを原料とする製造方法により製造することができる。硫化リチウムを原料とする製造方法では、重合条件に特に制限はなく、例えば、バッチ法、連続法の製造方法を用いることができる。

【0019】例えば、連続重合法では、図1の製造装置により重合を行うことができる。図1は、ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造装置の模式図である。この装置は、本重合槽1、移送プロセスの配管2及び静置槽3よりなっており、さらに配管途中にミキサー4を設置している。ポリアリーレンスルフィド樹脂を含む反応液は、1段CSTR(連続攪拌槽型反応器)からなる本重合槽1より連続的に排出された後、洗浄液とともにミキサー4で混合され、第1静置槽3内で、密度差を利用して静置される。このとき、ポリアリーレンスルフィド樹脂は、静置槽3内の下相側に存在し、液面計で検出される。連続重合法では、このミキサー/セトラ型洗浄操作を3~4段階実施し、さらに洗浄液の注入量を、本重合槽1より排出される液量の4~5倍程度にすることにより、ポリアリーレンスルフィド樹脂を含む槽内の含有金属イオン濃度を100ppm以下に、また、クロロホルムに抽出されるオリゴマー量を30ppm以下まで低減することが可能となる。

【0020】このとき、ポリアリーレンスルフィド樹脂を移送する配管2及び静置槽3は、高温に保持しておくために、ジャケット構造を必要とする。例えば、配管2の場合、内径1/2B、外径1・1/2Bの二重管等を用いる。また、洗浄溶液側には低分子量ポリアリーレンスルフィド樹脂、即ち、オリゴマーがわずかに含まれているため、配管構造は二重管等を用いる方が好ましいが、二重管構造を用いなくても運転できる。

【0021】本発明では、反応が容易に進行して、高分子量のポリアリーレンスルフィド樹脂を効率的に得られる点から、好ましくは、硫化リチウムを原料にした連続重合法でポリアリーレンスルフィド樹脂を製造する。このとき、連続重合に先立って、ポリアリーレンスルフィド樹脂のプレポリマーを合成し、このプレポリマーを用いて連続重合を行ってもよい。

【0022】次に、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物について説明する。本発明のポリアリーレン

10

20

30

40

50

スルフィド樹脂組成物では、上記のポリアリーレンスルフィド樹脂及びシリカを含む。

【0023】本発明では、シリカは、電子部品等の寸法安定性、機械特性、熱導電性等を向上させるために添加される。シリカとしては、例えば、熔融シリカ、結晶性シリカ、合成シリカ等が挙げられる。このうち、熔融シリカが好ましい。シリカは、ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部に対して、好ましくは100～500重量部添加する。尚、これらのシリカは、後述するシランカップリング剤で予備処理してから使用してもよい。

【0024】ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、さらに、電子部品等の耐衝撃性を向上させるために、エラストマー（ゴム状弾性体）を添加することができる。エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレンーブタジエンブロック共重合体

（SBR）、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（SEB、SEBC）、スチレンーブタジエンー
スチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレンー
ブタジエンー
スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレンーイソブレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレンーイソブレンブロック共重合体（SEP）、スチレンーイソブレンー
スチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレンーイソブレンー
スチレンブロック共重合体（SEPS）、又はエチレン
プロピレンゴム（EPM）、エチレンプロピレンジエン
ゴム（EPDM）、あるいはブタジエンーアクリロニ
トリルスチレンーコアシェルゴム（ABS）、メチルメ
タクリレートーブタジエンー
スチレンーコアシェルゴム（MBS）、メチルメタクリレートーブチルアクリレ
ートー
スチレンーコアシェルゴム（MAS）、オクチルア
クリレートーブタジエンー
スチレンーコアシェルゴム（MABS）、アルキルアクリレートーブタジエンーア
クリロニトリルスチレンーコアシェルゴム（AABS）、ブタジエンー
スチレンーコアシェルゴム（SBR）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートー
シロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシェルゴム等のコアシェルタイプの粒子状エラストマー、又はこれらを変性したゴム等が挙げられる。このうち、特に、SBR、SEB、SBS、SEBS、SIR、SEP、SIS、SEPS、コアシェルゴム、EPM、EPDM、又はこれらを変性したゴムが好ましく用いられる。これらのエラストマーは1種単独で、又は2種以上配合して用いることができる。エラストマーは、ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部に対して、好ましくは5～25重量部添加する。

【0025】また、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、さらに、電子部品等の密着性をより向上させる

ために、シランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤としては、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ-（2-ウレイドエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン等のウレイド基含有アルコキシシラン化合物、γ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルトリクロロシラン等のイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン化合物、γ-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン等の水酸基含有アルコキシシラン化合物、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のビニル基含有アルコキシシラン化合物等が挙げられる。これらのうち、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（3-アミノプロピルトリメトキシシラン）が好ましい。シランカップリング剤は、ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部に対して、好ましくは0.5～5重量部添加する。

【0026】また、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、さらに、相溶性を向上させるために、エポキシ樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂は、二個以上のエポキシ基を含んでおり、液体状又は固体状のものが使用できる。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノ、ピロカテコール、ビスフェノールF、サリゲニン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールS、トリヒドロキシジフェニルジメチルメタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,5-ジヒドロキシナフタレン、カシューフェノール、2,2,5,5-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサン等のビスフェノールのグリシジルエーテル、ビスフェノールの代わりにハロゲン化ビスフェノール、ブタンジオールのジグリシジ

ルエーテル等のグリシジルエーテル系、フタル酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル系、N-グリシジルアニリン等のグリシジリアミン系等のグリシジリエポキシ樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化大豆油等の線状系及びビニルシクロヘキサジエノキサイド、ジシクロペンタジエノキサイド等の環状系の非グリシジリエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及びこれらのハロゲン置換物等が挙げられる。このうち、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂は、ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部に対して、好ましくは1〜10重量部添加する。

【0027】本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、オリゴマー量、含有金属イオンの総量又は熱水抽出金属イオンの総量の少ないポリアリーレンスルフィド樹脂を含んでいるので、これら不純物の含有量が少なく、上述したような電子部品の性能を低下させない効果を有する。好ましくは、この組成物のオリゴマー量は30mg/g以下、含有金属イオンの総量は100ppm以下、又は熱水抽出金属イオンの総量は50ppm以下である。

【0028】また、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、結晶核剤、離型剤、着色防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤又は他の樹脂等の添加剤を加えることができる。

【0029】本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物は、例えば、上記の各成分を、ブラベンダーミキサー、押出機、特に二軸押出機等の装置を用い、熔融混練して製造することができ、さらに、射出成形、押出成形、ブロー成形、チューブ成形、トランスファー成形、圧縮成形、射出圧縮成形等の任意の成形法に供することにより、射出成形品、シート、フィルム、パイプ、繊維、棒状体等の押出成形品、トランスファー成形品、圧縮成形品とすることができる。



【0033】上記(2)式の反応終了後、パラジクロロベンゼン(PDCB)154kg(1.05kmol)を投入し、さらに純水29.2kgを投入し、210℃×3時間のプレ縮合操作を実施した後、90℃まで冷却した。さらに、PDCB15kg(0.102kmol)とNMP80kgをこれに加えて、プレポリマーを合成した。

【0034】上記操作で合成したプレポリマーを用い、上述した図1の製造装置の本重合槽1で重合反応(260℃)を行い、ポリアリーレンスルフィド樹脂を合成した。このとき、プレポリマーのチャージ量を15.0kg/hrとし、また、平均滞留時間 τ =3時間とした。

【0035】本重合槽1から排出される反応液を静置槽3(260℃)に導き、反応液とポリアリーレンスル

*【0030】本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物は、電子部品用封止部材、例えば、電子デバイスや自動車電装部品のケーシング、被覆又は封止のための封止材又はケース材等、電子デバイスやリードフレーム等の金属部材と接する構造材料として使用できる。このような電子部品としては、例えば、トランジスタ、FET、ダイオード、サイリスタ、トライアック、ダイアック、IGBT、IC類、インテリジェントパワーモジュール等の半導体類、発光ダイオード、フォトダイオード、フォトトランジスタ、レーザーダイオード、フォトサイリスタ、フォトカプラ、CCD、C-MOS等の光半導体、基板、コネクタ、抵抗、コンデンサ、コイル、リレー、センサ、及びモジュールケース、コイルケース等の自動車電装部品等が挙げられる。

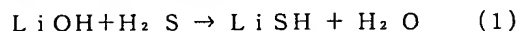
【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されない。

実施例1

ポリアリーレンスルフィド樹脂の合成

20 攪拌翼のついた原料合成槽(1m³)に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)554kg、及び水酸化リチウム(LiOH・1H₂O)100kgを仕込み、昇温し140℃に保ち、原料LiOH中に含まれる水を回分蒸留し、除去した。この操作終了後、130℃に保ったまま、気体状の硫化水素(H₂S)を65Nk₁吹き込んだ。この操作により水硫化リチウム(LiSH)を下記(1)式により合成した。



【0032】その後、硫化水素の吹き込みを停止し、再び合成槽を205℃まで昇温した。昇温に伴い、硫化水素を吹き込んだ際に副生する水を回分蒸留により除去すると共に、下記(2)式の反応を進行させ、硫化リチウム(Li₂S)を49.62kg(1.08kmol)とN-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)の混合物を得た。

イド樹脂相を分離した。本重合槽1の出口には、ポリマー相中に含まれるハロゲン化リチウムを洗浄除去する目的で、洗浄液(H₂O/NMP混合液、場合によりNH₄Cl等の中和剤)を16kg/hrで注入した。静置槽3の底部より抜き出した、高分子量ポリアリーレンスルフィド樹脂相にも洗浄液を17kg/hrで注入し、再度洗浄液と接触混合し、静置分離槽で分離した。このポリアリーレンスルフィド樹脂の洗浄操作を3段繰り返し、洗浄を終了したポリアリーレンスルフィド樹脂相を脱揮機能付押出機に導き、揮発性溶媒(主にNMP)を除去した後、水冷してペレタイジングを行ない、製品(PPS1)を得た。製品の生産量は約2kg/hrであった。

【0036】得られたポリマーの固有粘度 η_{inh} は、

0.16であり、ポリマー中に含まれるLi量は、60ppmであった。このとき、Li以外の金属イオンは検出されなかった。また、このポリマー中に含まれるクロロホルム可溶成分は、23mg/gであった。さらに、このポリマー中の熱水抽出金属イオン量は、30ppmであった。尚、これらの試験方法は、以下の方法に従った。

【0037】〔固有粘度の測定〕サンプル0.04g±0.001gを、 α -クロロナフタレン10cc中に235℃、15分間内で溶解させ、206℃の恒温槽内で得られる粘度とポリマーを溶解させていない α -クロロナフタレンの粘度との相対粘度を測定し、固有粘度 η_{inh} を、次式から求めた。

$$\eta_{inh} = \ln(\text{相対粘度}) / \text{ポリマー濃度} [dl/g]$$

【0038】〔ポリマー中のLi量の定量〕1～3gのポリマーを、マッフル炉で600℃、10時間焼成灰化した。これを、ICP-AES装置（誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置）を用いて分析した。

【0039】〔クロロホルム可溶成分の測定〕押出機出口より排出されるペレットを液体窒素で冷却した後、粉碎し、9メッシュの篩にかけ、得られたサンプル9gを、クロロホルムを溶媒として8時間ソックスレー抽出した。次に、クロロホルム抽出液を、円筒ろ紙（ADVANTEC 84（28×100mm））を用いて40℃以上でろ過し、溶媒を除き、得られた固形物をクロロホルム可溶成分とした。クロロホルム可溶成分を液体クロマトグラフィーで定量し、ソックスレー抽出前のサンプル1g当たりの重量（mg）で表した。

【0040】〔熱水抽出金属イオン量の測定〕ペレットサンプルを凍結粉碎法により粉碎した後、100メッシュpass、200メッシュ保持の粒子を選別した。この粒子1gを100mlの純水中に投入し、121℃で2時間熱水抽出した後、イオンクロマトグラフィーで熱水抽出金属イオン量を測定した。

【0041】実施例2～5

実施例1で得られたPPS1、シリカ（電気化学工業製）及びエラストマー（ボンダインAX8390、住友

化学製）を、表1に示す割合で配合してポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を調製した。尚、表1中、各成分の配合量の単位は、重量部である。調製した樹脂組成物を、以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0042】密着性

住友重機製50t型成形機SV-50を用い、成形条件設定を、シリンダ温度：350℃、金型温度：150℃、射出速度：10mm/S、保圧：100kgf/cm²として、TO-3P形状のサンプルを採取し、レッドインク試験を実施して、赤インクの浸入状態を、以下の基準で目視により評価した。

○：赤インクが侵入していない。

×：赤インクが侵入している。

【0043】連続通電試験

TO-3Pトランジスタパッケージ（10A、耐電圧500V）を、60×95%Rh環境下で連続通電処理し、不良発生までの時間を測定して電機特性を評価した。尚、不良発生までの時間は、漏れ電流 ≥ 100 mAとなるまでの時間とした。

【0044】実施例6

実施例1で得られたPPS1、後述するPPS2及びシリカを、表1に示す割合で配合してポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を調製し、評価した。結果を表1に示す。

【0045】比較例1～4

PPS1の代わりに、実施例1と同様の方法で、洗浄液の注入量を、本重合槽1の出口では16kg/hrとし、静置槽3では3kg/hrに低減して製造したポリアリーレンスルフィド樹脂（PPS2）（含有金属イオン量：1,300ppm、抽出金属イオン量：600ppm、オリゴマー量：50mg/g）を用いた以外は、実施例2～5と同様にして、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を調製し、評価した。配合割合及び評価結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

11

12

		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組成	PPS1	50	45	30	27	45				
	PPS2					5	50	45	30	27
	シリカ	50	50	70	70	50	50	50	70	70
	エラストマー		5		3			5		3
含有金属イオン量 (ppm)		30	28	18	17	90	>100	>100	>100	>100
抽出金属イオン量 (ppm)		18	16	10	10	40	>100	>100	>100	>100
抽出オリゴマー量 (mg/g)		17	16	10	10	18	44	40	34	32
密着性		○	○	○	○	○	×	×	○	○
連続通電試験 (hr)		>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	24	98	200	500

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、イオン性不純物の溶出、密着性の低下、内部部品の汚染又はガス焼け等による電子デバイスの性能の低下を起こさないポリアリーレンスルフィド樹脂及びこれからなる電子部品用封止材を提供できる。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】 ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造装置を示す模式図である。

【符号の説明】

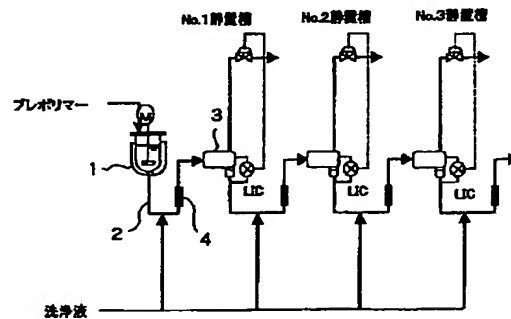
1 本重合槽

2 配管

20 3 静置槽

* 4 ミキサー

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C08L 81/02

H01L 23/29

23/31

識別記号

F I

C08K 5/54

H01L 23/30

テーマコード (参考)

R

F ターム(参考) 4J002 AC012 AC032 AC062 AC082
AC092 BB152 BB182 BG042
BN122 BN152 BN162 BP012
CD003 CD053 CD063 CD123
CD133 CH042 CK022 CN011
CN022 CP032 DJ016 EX057
EX067 EX077 EX087 FD016
FD207 GQ01 GQ05
4J030 BA03 BA49 BB31 BD22
4M109 AA01 EA01